

На правах рукописи

Долгирева Юлия Анатольевна

**ФОРМИРОВАНИЕ
АНСАМБЛЯ ВОЗДУШНЫХ ГИДРАТОВ
В ЛЕДНИКОВЫХ ПОКРОВАХ**

01.02.05 - Механика жидкостей, газа и плазмы

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

КАЗАНЬ – 2009

Работа выполнена в Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина на кафедре прикладной математики

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор
Саламатин Андрей Николаевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Егоров Андрей Геннадьевич

доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Никифоров Анатолий Иванович

Ведущая организация: Тюменский филиал института
теоретической и прикладной
механики им. С.А. Христиановича
СО РАН, г. Тюмень

Защита состоится 29 октября 2009 г. в 14 час. 30 мин. в аудитории
мех. 2 на заседании диссертационного Совета Д 212.081.11 при
Казанском государственном университете по адресу: 420008, г. Казань,
ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
им. Н. И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Автореферат разослан «__» сентября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физ.-мат. наук, доцент

А.А.Саченков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Весь атмосферный воздух, захваченный в полярном ледниковом покрове, на границе замыкания пор снежно-фирновых отложений локализован в воздушных пузырьках, геометрические свойства которых (размер, количество) представляют собой генетические признаки льда и зависят от климатических условий его образования (скорости аккумуляции, температуры и т.д.). При низких температурах в более глубоких слоях ледника с ростом давления по мере погружения льда пузырьки воздуха превращаются в смешанные клатратные гидраты воздуха. Последние могут рассматриваться как твердые растворы газа (азота и кислорода) во льду, когда молекулы газа размещаются в метастабильной кристаллической решетке молекул воды, нестехиометрически заполняя полости решетки и формируя в совокупности устойчивую систему. Кристаллографическая структура гидратов воздуха в ледниковых покровах идентифицирована как структура Штакельберга II. Превращение пузырьков воздуха в кристаллы гидратов представляет собой сложный гетерогенный процесс, который контролируется динамикой ледника и кинетикой зарождения клатратных кристаллов. Формирование ансамбля гидратов сопровождается диффузионным перетоком газа через матрицу льда от пузырьков к сосуществующим гидратам и приводит к значительному фракционированию газовых компонент во льду. Этот процесс продолжается десятки тысяч лет, и переходная зона в ледниковом покрове составляет несколько сотен метров.

Имеющиеся данные указывают на то, что формирующийся ансамбль кристаллов гидратов наследует климатически обусловленные характеристики ансамбля пузырьков воздуха. В этом случае изменения геометрических свойств воздушных и газогидратных включений в ледниковом покрове можно рассмотреть как ещё один источник информации о климате прошлого (палеоклиматический сигнал). Правильное понимание процесса превращения пузырьков воздуха в гидратную фазу, таким образом, имеет принципиальное значение для интерпретации состава и свойств воздушных включений в образцах льда, извлекаемых из ледников при глубоком бурении, и использовании получаемых при этом данных при реконструкции климата нашей планеты в прошлом. Изучение такого фундаментального природного явления как фазовый переход пузырьков воздуха в воздушные гидраты в движущейся матрице льда имеет и самостоятельное научное значение, позволяя понять физические свойства поликристаллического льда и механизмы

диффузионного переноса растворенных в нем газов. Рассматриваемые процессы нельзя воспроизвести в лабораторных условиях в реальных временных масштабах, и их исследование возможно лишь на основе математического моделирования, что вместе с научно-прикладной важностью описанных выше явлений и определяет актуальность диссертационной работы.

Цель работы. Построение и исследование общей математической модели эволюции ансамблей пузырьков воздуха и воздушных гидратов в переходной зоне ледниковых покровов; разработка численного алгоритма и компьютерной системы для идентификации модели, и интерпретации данных анализа ледяных кернов со станций Восток и Купол Фуджи в Восточной Антарктиде.

Научная новизна. На основе конкретизации общих балансовых уравнений для функций распределения пузырьков и гидратов по их размерам и составу впервые сформулирована полная математическая модель эволюции ансамблей воздушных включений в переходной зоне ледникового покрова при различных условиях формирования и течения льда. Разработан численный алгоритм и компьютерная система для проведения вычислительных экспериментов.

Выполнена идентификация и апробация модели на экспериментальных данных изучения ледяных кернов со станции Восток и Купол Фуджи. Получены оценки кинетических параметров гидратообразования и коэффициентов диффузии воздуха во льду.

Исследованы возможные режимы формирования ансамбля гидратов. Установлено, что наиболее вероятным является общий случай, когда некоторая часть мелких пузырьков полностью исчезает вследствие диффузионного оттока газа к сосуществующим гидратам, в то время как определенная доля малых кристаллов гидратов зарождается вне пузырьков в матрице льда.

Подтвержден экспериментальный вывод о том, что вид начального распределения воздушных пузырьков по размерам и климатически обусловленные колебания их средних радиусов и количества с высокой степенью подобия наследуются ансамблем гидратов, формирующимся в конце переходной зоны в толще ледника.

Практическая ценность. Работа выполнялась в рамках проекта № 4 «Провести комплексные исследования подледникового озера Восток, оценить прошлые изменения климата по данным ледяных кернов, колонок морских и озерных отложений» федеральной целевой программы «Мировой океан» (Подпрограмма «Изучение и исследование Антарктики»). Исследования проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных

исследований по проекту № 02-05-64564 “Эволюция ансамбля воздушных включений в ледниковых покровах” и международного гранта INTAS-2001-2268 “A connection of the isotope composition of recent snow in central Antarctica (Vostok Station) with meteorological and climatic conditions, as related to interpretation of ice-core records”.

Результаты вычислительных экспериментов использовались в ГУ “Арктическом и Антарктическом научно-исследовательском институте” (г. Санкт-Петербург) и Институте Низких Температур (г. Саппаро, Япония) при исследовании процесса эволюции воздушных включений, изучения влияния различных физических факторов и внешних условий на формирование гидратов и интерпретации экспериментальных данных глубокого бурения ледникового покрова Антарктиды на станциях Восток и Купол Фуджи.

Личный вклад автора. В совместных исследованиях лично автором осуществлялось построение математических моделей изучаемых явлений, выполнена численная реализация и идентификация этих моделей, проведен анализ и сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на итоговых научных конференциях Казанского государственного университета (2001-2003), на гляциологическом симпозиуме “Будущее гляциосферы в условиях меняющегося климата” (Пушино, 2002), на международной конференции “Криосфера земли как среда жизнеобеспечения” (Пушино, 2003), на XIII гляциологическом симпозиуме (Санкт-Петербург, 2004), на третьей конференции геокриологов России (Москва, 2005). Результаты исследований обсуждались на семинаре отдела географии полярных стран в ГУ “Арктическом и Антарктическом научно-исследовательском институте” (г. Санкт-Петербург, 2001) и на XXVI симпозиуме “Polar meteorology and glaciology” в Токио (Япония, 2003).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 142 страницах, содержит 32 рисунка, 7 таблиц. Список литературы насчитывает 66 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы, обсуждается научная новизна, формулируется цель и положения, выносимые на защиту. Дается краткий обзор структуры и содержания диссертации.

Первая глава посвящена общим вопросам математического описания эволюции ансамблей воздушных включений в ледниковых покровах.

В разделе 1.1 рассмотрены общие физико-химические свойства газовых гидратов и условия их образования в ледниковых покровах. Описаны стадии формирования структуры ледникового покрова с пузырьками атмосферного воздуха, захваченными на границе замыкания пор. Геометрические свойства ансамбля пузырьков (количество, размер) зависят от условий образования льда. По мере погружения льда (в переходной зоне) пузырьки воздуха при высоких давлениях и низких температурах превращаются в смешанные клатратные гидраты воздуха. Исследования антарктических ледяных кернов указывает на то, что палеоклиматические изменения геометрических свойств воздушных пузырьков наследуются гидратами воздуха. Процесс образования гидратной фазы определяется кинетикой зарождения клатратных кристаллов и сопровождается диффузионным перетоком газа через лед от пузырьков к сосуществующим гидратам. На основе выполненного анализа имеющихся экспериментальных данных отмечается, что принципиально возможны два режима зарождения гидратов: регулярный (I), когда каждый пузырек превращается в один гидрат, и комбинированный (II), когда определенная доля гидратов зарождается вне пузырьков непосредственно в матрице льда, в то время как часть мелких пузырьков исчезает из-за оттока газа к сосуществующим гидратам.

В разделе 1.2 вводятся основные характеристики статистических ансамблей воздушных включений, такие как доли пузырьков n_b и гидратов n_h , мольные доли газовых компонент Z_{N_2} , Z_{O_2} в пузырьках и X_{N_2} , X_{O_2} в гидратах, а также их отношения $\eta_b = Z_{N_2}/Z_{O_2}$, $\eta_h = X_{N_2}/X_{O_2}$. Формулируются уравнения эволюции функций распределения пузырьков $F_b(t, r_b)$ по радиусу r_b и гидратов $F_h(t, r_h, \eta_h)$ по радиусу r_h и газовому составу η_h , в виде классических популяционных уравнений баланса частиц в ансамбле:

$$\frac{\partial F_b}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r_b} \left(F_b \frac{dr_b}{dt} \right) = -F_b J, \quad (1)$$

$$\frac{\partial F_h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r_h} \left(F_h \frac{dr_h}{dt} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta_h} \left(F_h \frac{d\eta_h}{dt} \right) = I_b + I_m, \quad (2)$$

где t - время, $J(r_b, t)$ - скорость (вероятность) зарождения кристаллов гидратов в пузырьках радиуса r_b в течение единичного интервала времени. Член $F_b J$ в уравнении (1) определяет уменьшение количества

пузырьков в результате их превращения в кристаллы гидраты. Два источниковых члена I_b и I_m в правой части уравнения (2) описывают два возможных механизма зарождения гидратов воздуха, в пузырьках и непосредственно в матрице льда, и имеют следующий вид:

$$I_b = \left(\frac{p_{ha}}{p_l} \right)^{1/3} (JF_b)_{r_b = \left(\frac{p_{ha}}{p_l} \right)^{1/3}} \delta(\eta_h - \bar{\eta}_b), \quad I_m = n_b j_0 \delta(r_h - r_{h0}) \delta(\eta_h - \eta_{h0}).$$

Здесь p_{ha} – кажущееся давление, при котором плотность воздуха в пузырьке равна плотности воздуха в гидрате, p_l – давление во льду равное давлению воздуха в пузырьке, j_0 – вероятность зарождения кристаллов гидратов воздуха с равновесным составом газа η_{h0} и размером r_{h0} в матрице льда вне пузырьков в расчете на один пузырек за единицу времени, $\delta(y)$ – дельта-функция Дирака аргумента y . Здесь и далее чертой сверху отмечаются среднееобъемные величины.

Для построения замкнутой модели в разделе 1.3 формулируются уравнения, описывающие скорости изменения размеров одиночных включений dr_b/dt , dr_h/dt , и состава гидратов $d\eta_h/dt$. Для этого записываются законы сохранения общей массы включений и азота с учетом диффузионного переноса газовых компонент между сосуществующими ансамблями через матрицу льда:

$$\frac{d}{dt}(\rho_b V_b) = q_{N_2}^{(b)} + q_{O_2}^{(b)} - j_0 V_{h0} \rho_{ha}, \quad \rho_{ha} \frac{dV_h}{dt} = q_{N_2}^{(h)} + q_{O_2}^{(h)} \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt}(\rho_b V_b Z_{N_2}) = q_{N_2}^{(b)} - j_0 V_{h0} \rho_{ha} \frac{\eta_{h0}}{1 + \eta_{h0}}, \quad \rho_{ha} \frac{d}{dt}(V_h X_{N_2}) = q_{N_2}^{(h)}. \quad (4)$$

Здесь V_b , V_h – объем пузырька и гидрата ($V_s = 4/3 \pi r_s^3, s = b, h$), ρ_b , ρ_{ha} – плотность воздуха в пузырьке и гидрате, $q_{N_2}^{(b)}$, $q_{O_2}^{(b)}$ – диффузионные потоки азота и кислорода к пузырькам от окружающих пузырьков и гидратов. Аналогично $q_{N_2}^{(h)}$ и $q_{O_2}^{(h)}$ полные поверхностные потоки масс азота и кислорода к гидратам от окружающих их воздушных включений.

Потоки компонент воздуха в переходной зоне ледникового покрова определяются градиентами мольных концентраций азота и кислорода, растворенных в ледяной матрице и в рамках ячеечной модели имеют вид:

$$q_j^{(b)} = 4\pi r_b D_j \frac{\rho_l M_j}{M_w} \left(\gamma \frac{p_l}{p_{dj}} \bar{Z}_j + (1 - \gamma) \bar{X}_j - \frac{p_l}{p_{dj}} Z_j \right), \quad (5)$$

$$q_j^{(h)} = 4\pi r_h D_j \frac{\rho_l M_j}{M_w} \left(\gamma \frac{p_l}{p_{dj}} \bar{Z}_j + (1 - \gamma) \bar{X}_j - X_j \right),$$

где $j = N_2, O_2$, γ – усредняющий весовой параметр, ρ_l – плотность льда, M_w , M_{N_2} и M_{O_2} – мольные массы воды, азота, и кислорода, D_{N_2} и D_{O_2} – коэффициенты диффузионного массопереноса азота и кислорода во льду, при заданной температуре T и давлениях диссоциации гидратов азота p_{dN_2} и кислорода p_{dO_2} , соответственно. Зависимость коэффициентов массопереноса от температуры задается в форме Аррениуса.

В разделе 1.4 выводятся общие осредненные аналоги уравнений (3), (4) сохранения массы для нахождения средних характеристик ансамблей воздушных включений. Характерной особенностью эволюции пузырьков в процессе гидратообразования является то, что их газовый состав мало отличается от среднего \bar{Z}_{N_2} в каждый момент времени, который определяется уравнением:

$$\rho_b \langle V_b \rangle \frac{d\bar{Z}_{N_2}}{dt} = \bar{Z}_{O_2} \langle q_{N_2}^{(b)} \rangle - \bar{Z}_{N_2} \langle q_{O_2}^{(b)} \rangle - v_{h0} \rho_{ha} j_0 \left(\frac{\eta_{h0}}{1 + \eta_{h0}} - \bar{Z}_{N_2} \right). \quad (6)$$

Здесь угловые скобки обозначают средние по ансамблю характеристики.

Суммарный баланс массы газа и азота в ансамблях выражается в виде:

$$\frac{d}{dt} [n_b \rho_b \langle V_b \rangle + n_h \rho_{ha} \langle V_h \rangle] = 0, \quad \frac{d}{dt} [n_b \rho_b \langle V_b \rangle \bar{Z}_{N_2} + n_h \rho_{ha} \langle V_h \rangle \bar{X}_{N_2}] = 0. \quad (7)$$

Кинетика зарождения гидратов, контролирующая процесс превращения ансамбля пузырьков в ансамбль гидратов в ледниковом покрове играет определяющую роль в эволюции воздушных включений. Принципиально возможны два способа зарождения гидратов: в воздушных пузырьках и непосредственно в матрице льда. Соответствующие феноменологические уравнения для скоростей образования гидратов в пузырьках и в матрице льда формулируются и обсуждаются в разделе 1.5:

$$J = k \left(\frac{r_c}{r_b} \right)^\lambda \left(\frac{p_l - p_d}{p_d} \right)^\beta, \quad j_0 = \chi \left(\frac{p_l - p_d}{p_d} \right)^\mu, \quad p_l \geq p_d. \quad (8)$$

Здесь k , χ – константы скорости зарождения, r_c – критический, характерный размер пузырька, β , μ – показатели перенасыщения, λ –

степенной индекс, который определяет характер изменения скорости гидратообразования с уменьшением размера пузырька, $p_d = p_{dN_2} X_{N_2} + p_{dO_2} X_{O_2}$ - давление диссоциации гидратов.

Записанные параметрические аппроксимации (8) для скоростей зарождения гидратов замыкают общую математическую модель (1) - (5) эволюции ансамблей пузырьков и гидратов в выделенном объеме льда. При этом осредненные уравнения (6), (7) позволяют определить средние доли азота в пузырьках \bar{X}_{N_2} и гидратах \bar{X}_{N_2} .

Вторая глава посвящена конкретизации сформулированной общей математической модели с учетом реальных условий протекания процесса гидратообразования в полярных ледниковых покровах центральной Антарктиды.

Состояние и течение современных ледниковых покровов в целом характеризуются как квазистационарные, и исследуемый процесс также можно рассматривать в квазистационарном приближении при однозначной зависимости возраста t частиц от глубины h их залегания. Соответственно для расчета скорости c погружения слоев льда в центральной части ледника используется уравнение:

$$c = \frac{dh}{dt} = b \left(1 - \frac{H'_0 + h}{\Delta'} \right),$$

где H'_0 и Δ' – глубина начала переходной зоны, на которой давление во льду p_l равно давлению диссоциации гидратов, и толщина ледника в эквиваленте льда, b – скорость аккумуляции льда.

Далее, в разделах 2.2 и 2.3 с учетом замены $\partial/\partial t = c \partial/\partial h$ в уравнениях (1) и (2) формулируются модели эволюции ансамблей пузырьков и гидратов в квазистационарном приближении. При этом осредненные уравнения (7) сохранения масс азота и газа для обоих типов включений позволяют получить явные выражения для средних характеристик ансамбля гидратов, и при достаточно общих допущениях задачу нахождения функции распределения пузырьков можно рассматривать независимо от задачи нахождения функции распределения гидратов. Этим завершается постановка и конкретизация общей математической модели эволюции функций распределения пузырьков и гидратов, определяющих распределения всех основных характеристик ансамблей воздушных включений в переходной зоне ледниковых покровов.

В разделе 2.4 проводится детальный анализ модели эволюции ансамбля пузырьков, позволяющий найти условия возможного существования различных режимов образования гидратов воздуха.

Если $\lambda > 3$, то каждый пузырек превращается в один гидрат (регулярный режим I). В свою очередь при $\lambda < 3$ и $j_0 = 0$ часть мелких пузырьков может исчезать из-за оттока газа к сосуществующим гидратам, а при $\lambda < 2$ и $j_0 \neq 0$ одновременно с исчезновением пузырьков определенная доля кристаллов гидратов зарождается непосредственно в матрице льда (комбинированный режим II).

Третья глава посвящена разработке вычислительных алгоритмов для численной реализации сформулированной модели эволюции ансамблей пузырьков и гидратов с целью её идентификации и интерпретации данных лабораторного анализа ледяных кернов со станций Восток и Купол Фуджи в Восточной Антарктиде.

В разделе 3.1 рассматривается регулярный режим I превращения пузырьков в гидраты, когда пузырьки не могут исчезать. При этом с учетом особенностей коэффициентов в уравнении (1) математическая модель эволюции ансамбля пузырьков формулируется в логарифмических переменных ($y = \ln r_b$, $\Phi(y) = e^y F_b(e^y)$). Основное уравнение для функции распределения пузырьков по размерам представляет собой уравнение переноса в частных производных первого порядка. Для него записываются типовые разностные схемы первого порядка точности («правый уголок», «левый уголок») и второго порядка точности («прямоугольник») с целью выбора наиболее эффективных вычислительных алгоритмов. В рассматриваемом случае скорость изменения размера пузырька отрицательна. Поэтому среди конечно-разностных схем первого порядка точности только схема «правый уголок» оказывается устойчивой и сходящейся. В то же время, поскольку в процессе эволюции ансамбля пузырьков скорость сокращения их размера в уравнении (1) изменяется в широких пределах, то должна быть использована комбинация схем неявный и явный «правый уголок». Для реализации сформулированных разностных уравнений используется метод прогонки. Для решения обыкновенного дифференциального уравнения (6) применяется метод Эйлера.

Исследование сходимости сформулированных схем проводится в разделе 3.2. Результаты вычислительных экспериментов при различных шагах сетки подтвердили сходимость разностных схем первого порядка точности. Дополнительно рассматривалась схема «прямоугольник» второго порядка точности, которая оказалась неустойчивой при негладких экспериментальных начальных данных.

В разделе 3.3 модель эволюции ансамбля пузырьков для комбинированного режима II записывается в новых переменных ($\xi = r_b^m$, $\Psi(\xi) = m^{-1} \xi^{(1-m)/m} F_b(\xi^{1/m})$, $m = 2$, если $j_0 = 0$ и $m = 3$, если $j_0 \neq 0$),

учитывающих сингулярные особенности коэффициентов в этом случае. Для аппроксимации уравнения для функции распределения использовались разностные схемы, аналогичные описанным в разделе 3.1. На основании проведенных вычислительных экспериментов были сделаны аналогичные выводы о сходимости и эффективности разностных схем.

Раздел 3.4 посвящен разработке вычислительного алгоритма расчета функции распределения гидратов. Коэффициенты в уравнении для функции распределения изменяются в широких пределах и меняют знак, поэтому для построения устойчивого решения используются комбинации схем явный и неявный «правый и левый уголок». При решении разностных уравнений используется метод прогонки. Разработанный алгоритм реализован в компьютерной системе, моделирующей эволюцию распределения пузырьков по размерам, а также формирование распределения гидратов по размерам и составу.

В четвертой главе осуществляется идентификация и апробация модели ансамбля пузырьков на данных изучения ледяных кернов со станции Восток и Купол Фуджи с помощью разработанного программного комплекса.

Параметр	Обозначение	Значения		
		Режим I	Режим II Купол Фуджи	Режим II Восток
Кинетический индекс перенасыщения	β	5.2	1.6	1.8
Кинетический индекс размера пузырька	λ	1.6	0.3	0.9
Скорость зарождения гидратов во льду, год ⁻¹	j_0	-	$1.8 \cdot 10^{-5 \dagger}$	$1.2 \cdot 10^{-5 \dagger}$
Начальный радиус гидрата во льду, мм	r_{h0}	-	0.005	0.005
Константа скорости зарождения, год ⁻¹	k_0^0	$3.8 \cdot 10^{-6 \dagger}$	$3.5 \cdot 10^{-5 \dagger}$	$4.5 \cdot 10^{-5 \dagger}$
Коэффициенты массопереноса N_2 , мм ² ·год ⁻¹	$D_{N_2}^0$	$2.1 \cdot 10^{-8 \dagger}$	$1.5 \cdot 10^{-8 \dagger}$	$1.0 \cdot 10^{-8 \dagger}$
Коэффициенты массопереноса O_2 , мм ² ·год ⁻¹	$D_{O_2}^0$	$6.4 \cdot 10^{-8 \dagger}$	$4.5 \cdot 10^{-8 \dagger}$	$3.0 \cdot 10^{-8 \dagger}$

[†] Значения представлены при $T_0 = 220$ K.

Таблица 1. Параметры модели.

В разделе 4.1 численные исследования процесса эволюции ансамбля воздушных включений выполняются для станции Восток в рамках режима I, когда каждый пузырек превращается в один гидрат.

Определены оптимальные значения параметров модели (табл. 1), при которых достигается наилучшее согласование расчетов с натурными наблюдениями.

В разделе 4.2 проводится аналогичная процедура апробации модели эволюции ансамбля пузырьков, по данным изучения ледяных кернов для станции Купол Фуджи. Наилучшее согласование результатов моделирования и экспериментальных данных для режима I вновь достигается при тех же параметрах модели (табл. 1), что и для ст. Восток. Расчетные функции распределения пузырьков $\bar{\Phi}(y)$ (тонкие линии) и экспериментальные гистограммы на разных глубинах изображены на рис. 1 в логарифмическом масштабе.

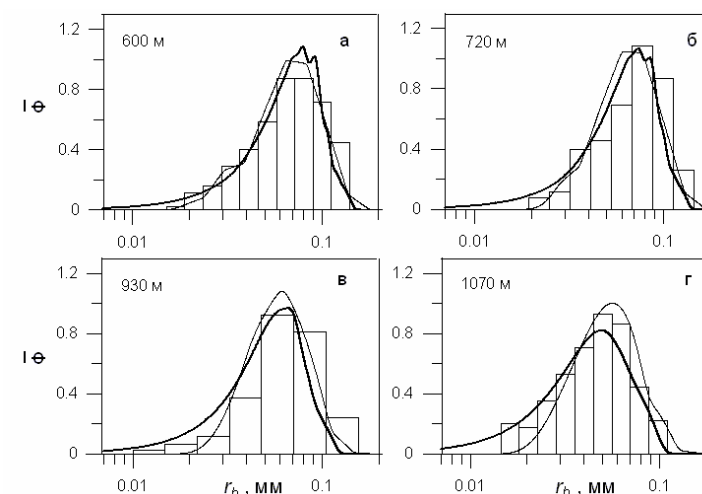


Рис. 1. Экспериментальные гистограммы и расчетные нормированные функции распределения пузырьков по размерам (тонкие и жирные линии, соответствуют режимам образования гидратов I и II) на различных глубинах в переходной зоне на станции Купол Фуджи.

На рис. 2 тонкими линиями представлены расчетные и измеренные средние характеристики ансамбля пузырьков и гидратов в переходной зоне станции Купол Фуджи. Сравнение результатов вычислений для регулярного режима I зарождения гидратов с экспериментальными данными ледяных кернов со станции Купол Фуджи показывает, что модельные расчеты несколько занижают число пузырьков малых размеров в распределениях (рис. 1б-г) и завышают число гидратов (рис. 2а) в конце переходной зоны. Это расхождение является принципиальным и не может быть объяснено погрешностью

измерений или климатическими факторами. Также наблюдается рассогласование между расчетным среднеобъемным радиусом пузырька и экспериментальными данными в конце переходной зоны (рис. 2в). Всё это, по крайней мере, косвенно указывает на более сложный процесс гидратообразования и необходимость использования более общей модели, соответствующей комбинированному режиму II.

Рис. 2. Средние характеристики воздушных пузырьков и гидратов (тонкие и толстые линии, соответствуют режимам образования гидратов I и II) в переходной зоне на станции Купол Фуджи в зависимости от глубины.

Исследование режима II начинается в разделе 4.3 с анализа экспериментальных данных со станции Купол Фуджи. На первом этапе вычислительные эксперименты проводились в предположении, что пузырьки воздуха исчезают без образования гидратов в матрице льда. Результаты показали, что для согласования расчетов модели с экспериментами необходим дополнительный источник гидратов малого размера. Вторая серия вычислительных экспериментов была проведена для режима II, когда пузырьки воздуха исчезают и одновременно дополнительная фракция гидратов зарождается в матрице льда. Наилучшие значения параметров модели для комбинированного режима приведены в табл. 1.

На рис. 1 и 2 жирными линиями представлены расчетные функции распределения пузырьков по размерам и средние характеристики ансамблей воздушных включений, соответствующие режиму II образования гидратов. В двух сериях вычислительных экспериментов распределения пузырьков по размерам, полученные для режима II (рис. 1), представляются более правдоподобными. При этом расчетная кривая доли гидратов (рис. 2) полностью согласуется с наблюдаемым сокращением числа воздушных включений в переходной зоне. Расчеты модели подтверждают экспериментальный факт газового фракционирования в воздушных включениях (рис. 2г) в обоих режимах.

В разделе 4.4 рассматривается вопрос о применимости модели комбинированного режима II для станции Восток. И в этом случае модель также хорошо согласуется с экспериментальными данными, а её параметры (табл. 1) близки к соответствующим оценкам для станции Купол Фуджи. Для режима II число пузырьков, которые исчезают в переходной зоне на станции Купол Фуджи, составляет 49% (24% на станции Восток). Одновременно около 24% кристаллов гидратов зарождается вне пузырьков в матрице льда (19% на станции Восток). Эти два противоположных процесса могут в частности давать

картину похожую на превращение каждого пузырька в гидрат воздуха (режим I). Несмотря на предварительные выводы в пользу режима II, вытекающие из анализа эволюции ансамбля воздушных пузырьков, для окончательного решения вопроса об идентификации режима гидратообразования необходим детальный анализ эволюции ансамбля гидратов.

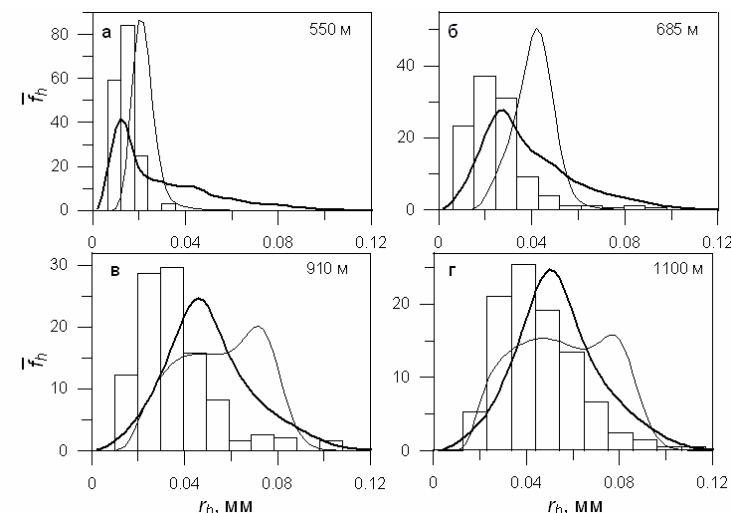


Рис. 3. Экспериментальные гистограммы и расчетные нормированные функции распределения гидратов по размерам (толстые и тонкие линии, соответствуют режимам образования гидратов I и II, соответственно) на различных уровнях по глубине (числа справа сверху) в переходной зоне на станции Восток.

В заключительной **пятой главе** проводится идентификация и апробация модели ансамбля гидратов на данных изучения ледяных кернов со станции Восток и Купол Фуджи.

В разделе 5.1 численные исследования выполняются для регулярного режима I на данных изучения ледяных кернов со станции Восток и Купол Фуджи, где в пределах переходных зон измерены детальные гистограммы распределений гидратов по размерам. На рис. 3 тонкими линиями представлены расчетные нормированные функции распределения гидратов по размерам, полученные для режима I для станции Восток. Модельные расчеты явно занижают число гидратов малых размеров (рис. 3а, б) в начале переходной зоны и вообще теряют какое-либо сходство с экспериментальными гистограммами на больших глубинах (рис. 3в, г).

В разделе 5.2 анализируются результаты моделирования эволюции ансамбля гидратов в случае комбинированного режима II. Близость расчетных распределений и экспериментальных гистограмм как для станции Купол Фуджи, так для станции Восток (жирные линии на рис. 3), убедительно подтверждают, что комбинированный режим II является наиболее вероятным.

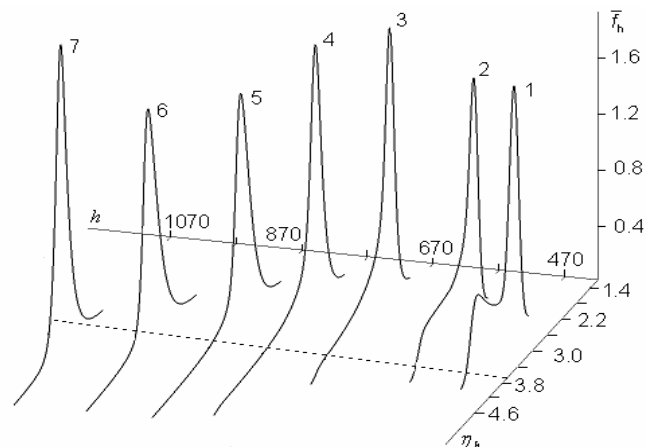


Рис. 4. Эволюция расчетных нормированных функций распределения гидратов по составу газа вдоль переходной зоны станции Восток для режима II. Кривые: 1-7 соответствуют глубинам 470, 550, 685, 780, 860, 910, 1070 м.

На рис. 4 представлена динамика изменения расчетных нормированных функций распределения гидратов по составу $\bar{f}_h(\eta_h)$, осредненных по размеру r_h , для режима II вдоль переходной зоны станции Восток. Так, средний состав газа в гидратах резко уменьшается в самом начале переходной зоны достигая своего минимума в средней части, и затем стремится к атмосферному значению газа ($\bar{\eta}_h = 3.7$).

В заключительном разделе 5.3 с целью изучения влияния климатических условий на процесс гидратообразования рассматриваются два различных (предельных) климатических сценария: когда (а) формирование льда и захват пузырьков воздуха происходит в холодный (ледниковый) период, а процесс гидратообразования протекает в тёплый период межледниковья, и когда (б) лед с пузырьками воздуха образуется в тёплый период, а гидратообразование происходит в холодных условиях, типичных для последнего максимума оледенения. Первый сценарий (а) соответствует

современной ситуации и рассматривался в предыдущих разделах. Формирование ансамбля гидратов в случае сценария (б) происходит при температуре на 12°C ниже современной и в два раза меньшей скорости аккумуляции льда. В результате заметно снижается темп превращения пузырьков в гидраты, и соответственно, возрастает протяженность переходной зоны.

Для сравнения начальные распределения пузырьков, образованные в холодных и теплых климатических условиях, приведенные с учетом сжимаемости пузырьков на глубину 420 м, изображены на рис. 5 (слева) (тонкая и жирная линии, соответственно). Нетрудно заметить, что геометрические свойства начальных ансамблей пузырьков для различных климатических условий существенно отличаются.

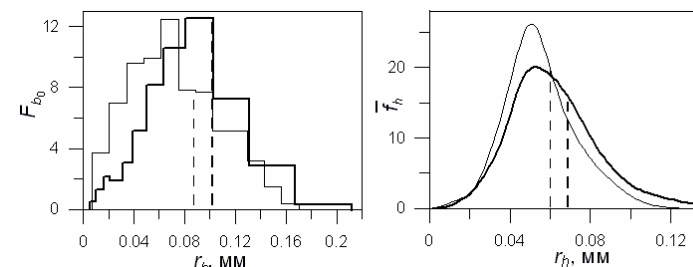


Рис. 5. Начальные экспериментальные гистограммы распределений пузырьков по размерам (слева) и расчетные конечные функции распределения гидратов по размерам (справа) для климатических сценариев (а) (тонкие линии) и (б) (жирные линии).

Так, среднееобъемный радиус пузырьков во льду, образовавшихся в холодном климате на глубине 420 м, равен 0.087 мм и значительно меньше среднееобъемного размера пузырьков, сформировавшихся в теплом климате 0.102 мм (0.121 мм на глубине 277 м). С помощью значений среднееобъемных радиусов можно оценить изменение общего числа включений $N_0 \sim \bar{r}_b^{-3}$ в единице объема. Так, для приведенных данных отношение числа пузырьков во льду, сформировавшемся в теплых условиях сценария (б) к числу пузырьков образовавшихся в холодном климате в сценарии (а) составляет 0.62.

Для ансамблей пузырьков, сформировавшихся во льду в период последнего оледенения и в современную эпоху теплого климата, результаты моделирования функций распределения $\bar{f}_h(r_h)$ гидратов по размерам в конце переходных для комбинированного режима II зон представлены на рис. 5 (справа) тонкой и жирной сплошными линиями. Рассчитанный среднееобъемный радиус гидратов в конце

переходной зоны для сценария (а) (0.06 мм на 1200 м) меньше среднеобъемного радиуса гидратов, полученного в конце переходной зоны для сценария (б) (0.069 мм на глубине 1350 м). Изменение конечного числа гидратов в сценариях (б) и (а) полностью соответствует изменению начального числа пузырьков, образованных в теплом и холодном климате. Количество гидратов оказывается больше для сценария (а), а отношение числа гидратов в различных сценариях составляет 0.65. Независимо от климатических условий образования ансамбля воздушных включений отношение начального числа пузырьков к конечному числу гидратов остается неизменным, и коэффициент подобия составляет 0.30 - 0.32. Таким образом, климатические колебания геометрических характеристик (средних размеров и количества) воздушных включений повторяются, что согласуется с экспериментальными данными.

Интересно также отметить что, наследуются не только изменения между средними характеристиками, но сохраняется и вид начальной функции распределения пузырьков в процессе гидратообразования. Последний вывод иллюстрируется на рис. 6, где в нормированных логарифмических масштабах ($y = \ln r_b$ или $y = \ln r_h$, σ_y – стандартные отклонения) начальные гистограммы пузырьков со станции Восток сопоставляются с рассчитанными функциями распределения гидратов в климатических сценариях (а) и (б). В режиме II при малом λ размер пузырьков значительно меньше влияет на скорость и неравномерность их превращения в гидраты, а исчезновение малых пузырьков компенсируется зарождением малых гидратов в матрице льда, что способствует сохранению вида начальной функции распределения пузырьков в процессе гидратообразования.

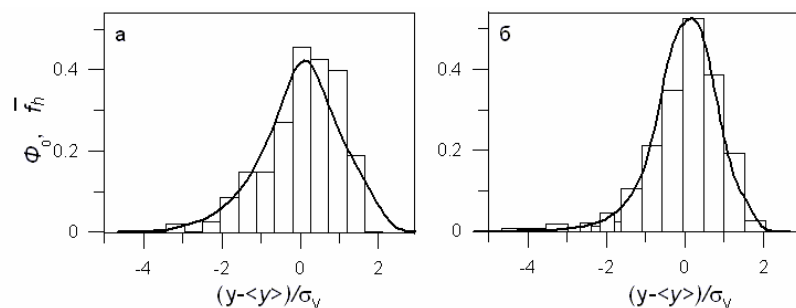


Рис. 6. Сравнение экспериментальных начальных гистограмм распределения пузырьков и расчетных распределений гидратов по размерам в нормированных логарифмических координатах ($y = \ln r_b$ или $y = \ln r_h$) для климатических сценариев (а) и (б).

Проведенные исследования дают теоретическое подтверждение и обосновывают экспериментально сформулированную гипотезу (о наследовании ансамблем гидратов генетических характеристик начального распределения воздушных пузырьков по размерам с сохранением климатически обусловленных колебаний их средних размеров и счетной концентрации в ледниковом льде.

В **заключении** сформулированы основные результаты работы.

Основные результаты диссертационной работы, выносимые на защиту:

1. Общая математическая модель эволюции ансамблей воздушных пузырьков и гидратов в переходной зоне ледникового покрова и её компьютерная реализация.
2. Идентификация и апробация модели на экспериментальных данных ледяных кернов со станции Восток и Купол Фуджи Центральной Антарктиды: параметры кинетической модели образования гидратов, коэффициенты диффузии.
3. Определение вероятного механизма кинетики зарождения гидратов и режима процесса превращения пузырьков воздуха в воздушные гидраты в ледниковом покрове.
4. Обоснование наследования ансамблем гидратов генетических характеристик начального распределения воздушных пузырьков по размерам с сохранением климатически обусловленных колебаний их средних размеров и счетной концентрации в ледниковом льде.

Список опубликованных работ по теме диссертации

В изданиях, рекомендованных ВАК

1. Salamatina A.N. Evolution of air-bubble ensemble in hydrate formation process in ice sheets: I. Model construction and evaluation / A.N. Salamatina, **Yu.A. Sheshukova**, V.Ya. Lipenkov, T. Hondoh, H. Ohno // Материалы гляциологических исследований. – 2003. – № 94. – С. 12-24.
2. Salamatina A.N. Evolution of air-bubble ensemble in hydrate formation process in ice sheets: II. Computational experiments on kinetics of hydrate nucleation / A.N. Salamatina, **Yu.A. Sheshukova**, V.Ya. Lipenkov, T. Hondoh, H. Ohno // Материалы гляциологических исследований. – 2004. – № 96. – С. 34-46.
3. **Sheshukova Yu.A.** Modelling formation of air-hydrate ensemble in transition zone of Antarctic Ice Sheet / Yu.A. Sheshukova, H. Ohno, V.Ya. Lipenkov, A.N. Salamatina, T. Hondoh // Материалы гляциологических исследований. – 2004. – № 97. – С. 71-79.

Статьи в сборниках научных трудов и тезисы докладов на научных конференциях

4. **Шешукова Ю.А.** Моделирование процесса образования воздушных гидратов из пузырьков воздуха во льду /Ю.А. Шешукова// Тезисы докладов итоговой научной студенческой конференции. – Казань: Изд-во Казан. гос. ун-та, 2000.- С. 97-98.
5. Саламатин А.Н. Моделирование эволюции ансамбля пузырьков воздуха в процессе образования гидратов в ледниковых покровах/ А.Н. Саламатин, Ю.А. **Шешукова**, В.Я. Липенков, Т. Хондо., Х. Охно. // Материалы международной конференции «Криосфера земли как среда жизнеобеспечения» (Пушино, 26-28 мая 2003 г.). – Москва, 2003. - С. 218-219.
6. **Sheshukova Yu.A.** Air Bubble-to-Air Hydrate Conversion in Antarctic Ice Sheet/ Yu.A. Sheshukova, H. Ohno, V.Ya. Lipenkov, A.N. Salamatina, T. Hondoh // Материалы XXVI симпозиума «Polar meteorology and glaciology» (Япония, Токио, 19-20 ноября 2003 г.). – Токио, 2003. – С. 13.
7. **Долгирева Ю.А.** Особенности образования ансамбля гидратов в ледниковом покрове Антарктиды в различных

климатических условиях/ Ю.А. Долгирева, В.Я. Липенков, А.Н. Саламатин // Материалы третьей конференции геокриологов России (Москва, 1-3 июня 2005 г.). – М.: Изд-во МГУ, 2005. –Том. 1. - С. 241-247.